

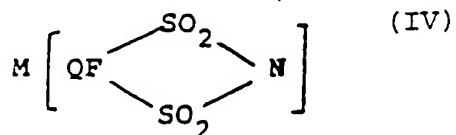
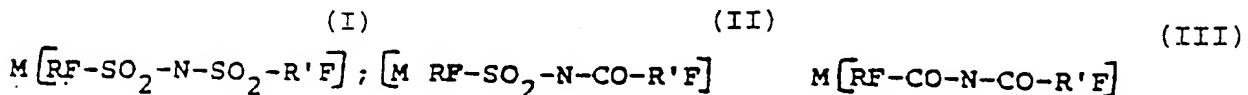


DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁴ : H01M 6/16		A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 88/ 03331 (43) Date de publication internationale: 5 mai 1988 (05.05.88)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR87/00428			(74) Mandataire: SOCIETE NATIONALE ELF AQUITAINE; Département Propriété Industrielle, Tour Elf, Cédex 45, F-92078 Paris la Défense (FR).
(22) Date de dépôt international: 29 octobre 1987 (29.10.87)			
(31) Numéro de la demande prioritaire:	86/15114		
(32) Date de priorité:	30 octobre 1986 (30.10.86)		(81) Etats désignés: AT (brevet européen), BE (brevet européen), CH (brevet européen), DE (brevet européen), GB (brevet européen), IT (brevet européen), JP, LU (brevet européen), NL (brevet européen), SE (brevet européen), US.
(33) Pays de priorité:	FR		
(71) Déposants (<i>pour tous les Etats désignés sauf US</i>): CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE [FR/FR]; 15, quai Anatole-France, F-75700 Paris (FR). HYDRO-QUEBEC [CA/CA]; 75 Ouest Bd Dorchester, Montreal, Québec H2Z 1A4 (CA).		Publiée	<i>Avec rapport de recherche internationale. Avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si de telles modifications sont reçues.</i>
(72) Inventeurs; et			
(75) Inventeurs/Déposants (<i>US seulement</i>): ARMAND, Michel [FR/FR]; Les Corjons, Le Bouloud, F-38410 S-Martin-d'Uriage (FR). GAUTHIER, Michel [CA/CA]; 237, rue Saint-Ignace, La Prairie, Québec JSR 1V0 (CA). MULLER, Daniel [FR/FR]; 12, rue Frédéric-Mistral, F-64000 Pau (FR).			

(54) Title: NEW IONIC CONDUCTION MATERIAL COMPRISED OF A SALT DILUTED IN A LIQUID ELECTROLYTE

(54) Titre: NOUVEAU MATERIAU A CONDUCTION IONIQUE CONSTITUE PAR UN SEL EN SOLUTION DANS UN ELECTROLYTE LIQUIDE



(57) Abstract

New ionic conduction material comprised of a salt diluted in a liquid solvent. The salt is represented by one of the following formulae: $M[RF-SO_2-N-SO_2-R'F]$; $M[RF-SO_2-N-CO-R'F]$; $M[RF-CO-N-CO-R'F]$, or formula (IV). Application to electrochemistry.

(57) Abrégé

Nouveau matériau à conduction ionique constitué par un sel en solution dans un solvant liquide. Le sel est représenté par une des formules suivantes: $M[RF-SO_2-N-SO_2-R'F]$; $M[RF-SO_2-N-CO-R'F]$; $M[RF-CO-N-CO-R'F]$ ou encore la formule (IV). Application à l'électrochimie.

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publient des demandes internationales en vertu du PCT.

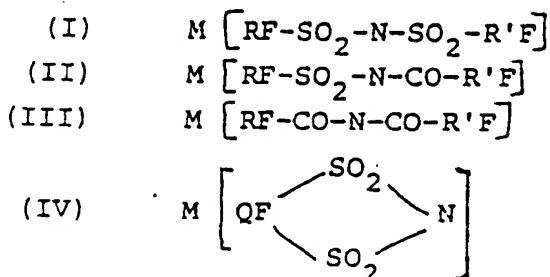
AT	Autriche	GA	Gabon	MR	Mauritanie
AU	Australie	GB	Royaume-Uni	MW	Malawi
BB	Barbade	HU	Hongrie	NL	Pays-Bas
BE	Belgique	IT	Italie	NO	Norvège
BG	Bulgarie	JP	Japon	RO	Roumanie
BR	Bresil	KP	République populaire démocratique de Corée	SD	Soudan
CF	République Centrafricaine	KR	République de Corée	SE	Suède
CG	Congo	LI	Lichtenstein	SN	Sénégal
CH	Suisse	LK	Sri Lanka	SU	Union soviétique
CM	Cameroun	LU	Luxembourg	TD	Tchad
DE	Allemagne, République fédérale d'	MC	Monaco	TG	Togo
DK	Danemark	MG	Madagascar	US	Etats-Unis d'Amérique
FI	Finlande	ML	Mali		
FR	France				

**NOUVEAU MATERIAU A CONDUCTION IONIQUE CONSTITUE
PAR UN SEL EN SOLUTION DANS UN ELECTROLYTE LIQUIDE**

La présente invention concerne un nouveau matériau à conduction ionique utilisable notamment comme électrolyte liquide pour la réalisation de générateurs électrochimiques de courant, tant primaires que secondaires.

Il a été décrit et revendiqué dans le brevet US n° 4.505.997 des sels utilisables notamment pour réaliser des électrolytes solides et dénommés des bis-perhalogénoacyl ou sulfonyl-amidures de métaux alcalins.

Selon l'invention, le matériau à conduction ionique est constitué par un sel en solution dans un solvant liquide, ledit sel étant représenté par une des formules suivantes :



formules dans lesquelles :

- M est un métal alcalin, alcalino-terreux, un métal de transition ou une terre rare,
- RF et R'F, qui sont identiques ou différents, représentent chacun un radical perhalogène, de préférence perfluoré, ayant de 1 à 12 atomes de carbone,
- QF est un radical divalent perfluoré ayant de 2 à 6 atomes de carbone.

De préférence, QF est C_2F_4 ou C_3F_6 , et pour les composés de formule (I), les radicaux RF et R'F sont identiques et représentent CF_3 .

Selon une autre caractéristique de l'invention, les sels ci-dessus sont dissous dans un solvant liquide aprotique polaire, choisi parmi

- les éthers linéaires tels que le diéthyléther, le diméthoxyéthane ou les éthers cycliques tels que le tétrahydrofurane, le dioxane, le diméthyltétrahydrofurane,

- les esthers tels que le formiate de méthyle ou d'éthyle, le carbonate de propylène ou d'éthylène, les butyrolactones,
- les nitriles, acétonitriles, benzonitriles,
- les dérivés nitrés tels que le nitrométhane ou le nitrobenzène,
- les amides tels que le diméthylformamide, le diéthylformamide et la N-méthylpyrrolidone,
- les sulfones tels que la diméthylsulfone, le tétraméthylène sulfone et autres sulfolanes.

En effet, ces sels possèdent, d'une manière surprenante, une grande solubilité dans ces différents types de solvants, cette solubilité étant supérieure à celle des sels utilisés en électrochimie liquide, par exemple des perchlorates.

De plus, la stabilité thermique, chimique et électrochimique des solutions ainsi réalisées est remarquable. En particulier, la réduction de l'anion correspondant ne s'observe pas avant le dépôt du métal et l'oxydation se produit à un potentiel électrochimique supérieur à 4 Volts par rapport à une électrode de lithium.

L'intérêt de ces nouveaux électrolytes liquide peut se trouver aussi dans la possibilité qu'ils offrent de réaliser très facilement des générateurs rechargeables fonctionnant selon un nombre très élevé de cycles, supérieur à 100, voire 500.

Les exemples qui suivent sont donnés à titre illustratif de l'invention, mais ne doivent pas être considérés comme limitatifs.

Exemple 1

On a constitué un générateur électrochimique du type lithium/TiS₂ en utilisant comme électrode négative une feuille mince de lithium de 200 microns d'épaisseurs, comme électrode positive une électrode poreuse formée par pressage d'une poudre de TiS₂, de granulométrie voisine de 10 microns, de latex de PTFE et de noir de carbone selon les proportions suivantes :

poudre TiS_2 : 80 % en poids
PTFE : 10 % en poids
noir de carbone : 10 % en poids

Le pressage est effectué sur un collecteur de nickel déployé de 50 microns d'épaisseur et l'électrode ainsi assemblée à une épaisseur de 200 microns.

L'électrolyte est constitué par une solution 2M de $Li(CF_3SO_2)_2N$ dans du carbonate de propylène imprégnant un séparateur microporeux en fibre de verre.

On a pu ainsi vérifier que le générateur fonctionne reversiblement à température ambiante sur un nombre de cycles supérieur à 100.

Le même générateur a été réalisé, mais le sel de lithium était en solution dans une solution 1M de tétrahydrofurane (THF).

De la même manière, plusieurs générateurs ont été cyclés avec succès et ils avaient les caractéristiques suivantes.

Exemple 2

Electrode négative constituée par un feuillard de lithium, électrode positive constituée par du sulfure de molybdène, MoS_2 , fritté sur un collecteur d'aluminium et ayant une épaisseur totale de 100 microns. L'électrolyte est constitué par une solution 1M de $Li(CF_3SO_2)_2N$ dans un mélange de carbonate de propylène (40 % volumique) et de carbonate d'éthylène (60 % volumique).

Exemple 3

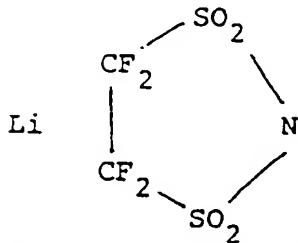
Identique à l'exemple n° 2 mais le solvant est un mélange de 40 % de carbonate de propylène et de 60 % de diméthoxyéthane.

Exemple 4

On a réalisé un générateur identique à celui de l'exemple n° 3 mais le matériau de l'électrode positive est un polycarbonate fluoré de formule CF_x tel que décrit et revendiqué dans la demande de brevet européen n° 0157818.

Exemple 5

Le générateur est identique à celui de l'exemple 3 mais le sel en solution est un sel cyclique de formule :



Le sel a été préparé selon le mode de synthèse décrit dans la demande de brevet européen n° 0057327.

Exemple 6

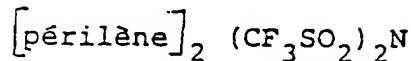
On a fait cycler à température ambiante un générateur dans lequel l'électrode positive est constituée par un oxyde de manganèse MnO_2 et l'électrolyte est une solution de $Li(CF_3SO_2)_2N$ 1M dans un mélange de diméthoxyéthane (50 % en volume) et de sulfolane.

Les exemples suivants concernent l'utilisation des nouveaux matériaux à conduction ionique selon l'invention pour d'autres applications que celles des générateurs électrochimiques.

Exemples 7, 8, 9, 10

Réalisation de radicaux cations organiques.

7) On prépare un radical cation du perylène dans une cellule électrochimique contenant comme électrolyte support une solution 1M de $Li(CF_3SO_2)_2N$ dans un nitrométhane, par oxydation anodique sur du platine à une tension de 1,5 Volts par rapport à une électrode à argent. On obtient ainsi des cristaux de perylène représentés par la formule

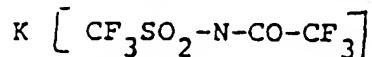


Ces cristaux sont semi-conducteurs et présentent une meilleure stabilité que lorsque l'on utilise un perchlorate de lithium comme sel en solution dans l'électrolyte support.

8) On prépare un poly(pyrrole) par oxydation du monomère dans une solution 0,1M de $Li(C_4F_9SO_2)_2N$ dans de l'acetonitrile. On obtient ainsi un film anodique qui est

très bon conducteur ($100 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) et stable à l'air et à l'humidité.

9) On prépare, de même que dans l'exemple 8, un poly(pyrrole) en utilisant une solution 0,1M de



dans de l'acétonitrile.

On obtient un film présentant une conductivité de l'ordre de $500 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

10) On prépare un poly(aniline) par oxydation anodique du monomère dans une solution 1M de $\text{Na}[\text{CF}_3\text{SO}_2]_N$ dans CH_3NO_2 .

On obtient un film présentant une conductivité supérieure à $100 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

Le même film mais réalisé dans du tiophène présente une conductivité de l'ordre de $200 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

Exemple 11

Cet exemple est relatif à l'utilisation des nouveaux matériaux selon l'invention pour le dopage de polymères, tels que le poly(acétylène). On dope électrochimiquement un film de poly(acétylène) dans une solution de $\text{K}[\text{CF}_3\text{SO}_2]_N$ dans le nitrométhane, le film obtenu est stable à l'air avec une conductivité de l'ordre de $1000 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

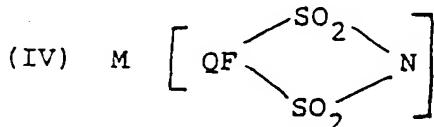
Ainsi qu'il apparaît clairement de ces exemples, l'intérêt de ces nouveaux matériaux à conduction ionique réside non seulement dans la réalisation de générateurs électrochimiques rechargeables selon un grand nombre de cycles mais aussi pour :

- la préparation de radicaux cations organiques stables tels que ceux de l'hexaméthoxydiphénylamine ou du tétrathiofulvalène ou de polyaromatiques condensés,
- le dopage de polymères à liaisons conjuguées de type polyaniline, polyacétylène, polythiophène, polypyrrrole.

REVENDICATIONS

1 - Nouveau matériau à conduction ionique constitué par un sel en solution dans un solvant liquide, caractérisé en ce que le sel est représenté par une des formules suivantes :

- (I) $M [RF-SO_2-N-SO_2-R'F]$
- (II) $M [RF-SO_2-N-CO-R'F]$
- (III) $M [RF-CO-N-CO-R'F]$



formules dans lesquelles :

- M est un métal alcalin, alcalino-terreux, un métal de transition ou un métal rare,
- RF et $R'F$ sont identiques ou différents et représentent chacun un radical, perhalogène, de préférence perfluoré, ayant de 1 à 12 atomes de carbone,
- QF est un radical divalent perfluoré ayant de 2 à 5 atomes de carbone.

2 - Nouveau matériau selon la revendication 1, caractérisé en ce que RF et $R'F$ sont identiques et représentent CF_3 .

3 - Nouveau matériau selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le sel est en solution dans un solvant choisi parmi le groupe suivant :

- les éthers linéaires tels que le diéthyléther, le diméthoxyéthane ou les éthers cycliques tels que le tétrahydrofurane, le dioxanne, le diméthyltétrahydrofurane,
- les esthers tels que le formiate de méthyle ou d'éthyle, le carbonate de propylène ou d'éthylène, les butyrolactones,
- les nitriles, acétonitriles, benzonitriles,
- les dérivés nitrés tels que le nitrométhane ou le nitrobenzène,

- les amides tels que le diméthylformamide, le diéthylformamide et la N-méthylpyrrolidone,
- les sulfones tels que la diméthylsulfone, le tétraméthylène sulfone et autres sulfolanes.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/FR 87/00428

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (If several classification symbols apply, indicate all) *

According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC

Int.Cl.⁴ : H 01 M 6/16

II. FIELDS SEARCHED

Minimum Documentation Searched ?

Classification System	Classification Symbols
Int.Cl. ⁴	H 01 M 6/16; H 01 M 10/40; H 01 M 10/36
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched *	

III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT *

Category *	Citation of Document, ¹¹ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹²	Relevant to Claim No. ¹³
A	EP, A, 0096629 (ANVAR) 21 December 1983, see page 6, lines 4-10; page 7, lines 27-38; page 10; claims cited in the application --	1-3
A	EP, A, 0057327 (MINNESOTA MINING AND MANU- FACTURING CO.) 11 August 1982, see abstract; page 5, line 20 - page 6, line 1; page 11, lines 8-13 cited in the application --	1
A	US, A, 4104450 (EXXON RESEARCH & ENGINEERING CO.) 1 August 1978, see abstract, column 1, line 48 - column 10, line 2 --	1-3
A	US, A, 4293623 (EXXON RESEARCH & ENGINEERING CO.) 6 October 1981, see abstract; column 2, line 38 - column 4, line 35 -----	1-3

* Special categories of cited documents: 10

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

IV. CERTIFICATION

Date of the Actual Completion of the International Search

15 February 1988 (15.02.88)

Date of Mailing of this International Search Report

21 March 1988 (21.03.88)

International Searching Authority

EUROPEAN PATENT OFFICE

Signature of Authorized Officer

ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO.

FR 8700428
SA 19416

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report.
The members are as contained in the European Patent Office EDP file on 07/03/88
The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
EP-A- 0096629	21-12-83	FR-A, B	2527602	02-12-83
		JP-A-	58225045	27-12-83
		AU-A-	1525283	08-12-83
		US-A-	4505997	19-03-85
		CA-A-	1197286	26-11-85
		OA-A-	7447	31-12-84
		AU-B-	557634	24-12-86
EP-A- 0057327	11-08-82	JP-A-	57146766	10-09-82
		US-A-	4387222	07-06-83
		US-A-	4429093	31-01-84
US-A- 4104450	01-08-78	BE-A-	869928	26-02-79
		FR-A, B	2401527	23-03-79
		NL-A-	7807144	27-02-79
		DE-A, C	2828628	08-03-79
		JP-A-	54035329	15-03-79
		GB-A-	1602000	04-11-81
		CH-A-	646276	15-11-84
US-A- 4293623	06-10-81	Aucun		

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale N° PCT/FR 87/00428

I. CLASSEMENT DE L'INVENTION (si plusieurs symboles de classification sont applicables, les indiquer tous) ⁷

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

CIB⁴ : H 01 M 6/16

II. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTÉ

Documentation minimale consultée ⁸

Système de classification	Symboles de classification
CIB ⁴	H 01 M 6/16; H 01 M 10/40; H 01 M 10/36

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où de tels documents font partie des domaines sur lesquels la recherche a porté ⁹

III. DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS ¹⁰

Catégorie ¹¹	Identification des documents cités, ¹¹ avec indication, si nécessaire, des passages pertinents ¹²	N° des revendications visées ¹³
A	EP, A, 0096629 (ANVAR) 21 décembre 1983, voir page 6, lignes 4-10; page 7, lignes 27-38; page 10; revendications cité dans la demande --	1-3
A	EP, A, 0057327 (MINNESOTA MINING AND MANUFACTURING CO.) 11 août 1982, voir le résumé; page 5, ligne 20 - page 6, ligne 1; page 11, lignes 8-13 cité dans la demande --	1
A	US, A, 4104450 (EXXON RESEARCH & ENGINEERING CO.) 1er août 1978, voir le résumé, colonne 2, ligne 48 - colonne 10, ligne 2 --	1-3
A	US, A, 4293623 (EXXON RESEARCH & ENGINEERING CO.) 6 octobre 1981, voir le résumé; colonne 2, ligne 38 - colonne 4, ligne 35 -----	1-3

* Catégories spéciales de documents cités: ¹¹

- « A » document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- « E » document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- « L » document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- « O » document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- « P » document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

« T » document ultérieur publié postérieurement à la date de dépôt international ou à la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

« X » document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive

« Y » document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier.

« & » document qui fait partie de la même famille de brevets

IV. CERTIFICATI N

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

15 février 1988

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

21 MAR 1988

Administration chargée de la recherche internationale

OFFICE EUROPEEN DES BREVETS

Signature du fonctionnaire autorisé

P.C.G. VAN DER PUTTEN

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE
RELATIF A LA DEMANDE INTERNATIONALE NO.**

FR 8700428
SA 19416

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche international visé ci-dessus.

Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 07/03/88.

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP-A- 0096629	21-12-83	FR-A, B JP-A- 58225045 AU-A- 1525283 US-A- 4505997 CA-A- 1197286 OA-A- 7447 AU-B- 557634	02-12-83 27-12-83 08-12-83 19-03-85 26-11-85 31-12-84 24-12-86
EP-A- 0057327	11-08-82	JP-A- 57146766 US-A- 4387222 US-A- 4429093	10-09-82 07-06-83 31-01-84
US-A- 4104450	01-08-78	BE-A- 869928 FR-A, B 2401527 NL-A- 7807144 DE-A, C 2828628 JP-A- 54035329 GB-A- 1602000 CH-A- 646276	26-02-79 23-03-79 27-02-79 08-03-79 15-03-79 04-11-81 15-11-84
US-A- 4293623	06-10-81	Aucun	